

SEPARATOR FOR SECONDARY BATTERY

Patent number: JP11144698
Publication date: 1999-05-28
Inventor: MIKI TERUHISA; ISHIKAWA MASARU; KUROSE KATSUHIKO; URAMOTO HIROSHI
Applicant: MIKI TOKUSHU PAPER MFG CO LTD
Classification:
- international: H01M2/16; H01M10/30
- european:
Application number: JP19970302411 19971105
Priority number(s): JP19970302411 19971105

Report a data error here

Abstract of JP11144698

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for a secondary battery which can be manufactured in such a manner that hydrophilicity can be added in a state of fiber before an end product, an arbitrary control for enlarging or reducing a specific surface area of fiber can be performed, and a process of adding hydrophilicity, for example, an economical noncontact sulfonation process can be performed without a strong oxidizing power. **SOLUTION:** The separator for secondary battery includes a polyolefine fiber to which hydrophilicity has been added and fiber for contact and is manufactured in a wet multi-layer. The polyolefine fiber to which hydrophilicity has been added is made of a plurality of kinds of polypropylene fiber each of which has a different thickness. A specific surface area of at least one kind polypropylene fiber among a plurality of kinds of polypropylene fiber each of which has a different thickness has a value which is equal to or larger than $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$. A process for adding hydrophilicity is based on system of a non-contact sulfonation process. The noncontact sulfonation process is subjected to a surface of the polyolefine fibril and a surface of the fiber for contact, and to thereby enable a process of gradually adding hydrophilicity under control. The noncontact sulfonation process consumes small energy to facilitate a later process.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-144698

(43) 公開日 平成11年(1999)5月28日

(51) Int. Cl. °

識別記号

F I

H01M 2/16

H01M 2/16

P

10/30

10/30

Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全9頁)

(21) 出願番号 特願平9-302411

(22) 出願日 平成9年(1997)11月5日

(71) 出願人 000177003

三木特種製紙株式会社

愛媛県川之江市川之江町156番地

(72) 発明者 三木 輝久

愛媛県川之江市川之江町156番地 三木特
種製紙株式会社内

(72) 発明者 石川 勝

愛媛県川之江市川之江町156番地 三木特
種製紙株式会社内

(72) 発明者 黒瀬 勝彦

愛媛県川之江市川之江町156番地 三木特
種製紙株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用セパレーター

(57) 【要約】

【課題】 最終製品になる前の原繊維の状態で親水化処理でき、また、原繊維の比表面積を拡大したりあるいは縮小したりする任意的制御が可能で、強い酸化力を用いなくても親水化処理例えば経済的な非接触スルホン化処理が可能に製造できる二次電池用セパレーターを提供する。

【解決手段】 親水化処理されたポリオレフィン原繊維と接着用原繊維を包含し多層湿式抄造されてなる二次電池用セパレーターである。そして、前記親水化処理されたポリオレフィン原繊維は太さの異なる複数種類のポリプロピレン原繊維であり、太さの異なる複数種類のポリプロピレン原繊維のうち少なくとも一種のポリプロピレン原繊維の比表面積が $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の値を有し、親水化処理が非接触スルホン化処理方式である。ポリオレフィン原繊維の表面と接着用原繊維の表面を非接触スルホン化処理を施すことにより、制御された緩やかな親水化処理を施すことが可能で、非接触スルホン化処理は、消費エネルギーも少なく、後処理も容易である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 親水化処理されたポリオレフィン原繊維と接着用原繊維を包含し多層湿式抄造されてなることを特徴とする二次電池用セパレーター。

【請求項 2】 親水化処理されたポリオレフィン原繊維が太さの異なる複数種類のポリプロピレン原繊維であることを特徴とする請求項 1 記載の二次電池用セパレーター。

【請求項 3】 太さの異なる複数種類のポリプロピレン原繊維のうち少なくとも一種類のポリプロピレン原繊維の比表面積が $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の値を有することを特徴とする請求項 2 記載の二次電池用セパレーター。

【請求項 4】 親水化処理が非接触スルホン化処理方式であることを特徴とする請求項 1 記載の二次電池用セパレーター。

【請求項 5】 太さの異なる複数種類のポリオレフィン繊維の少なくとも一種類が、0.5 デニール以上 5 デニール未満の太さの繊維が 80% 以下であり、残りの種類は 5 デニール以上の太さであることを特徴とする請求項 2 記載の二次電池用セパレーター。

【請求項 6】 接着用原繊維が、ポリプロピレンを芯としポリエチレンを鞘とする芯鞘構造複合繊維であることを特徴とする請求項 1 記載の二次電池用セパレーター。

【請求項 7】 接着用芯鞘構造複合繊維のうち、ポリエチレン樹脂部分が断面積換算で 50% 未満のスルホン化度を有するポリエチレン繊維であることを特徴とする請求項 6 記載の二次電池用セパレーター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えばニッケル水素二次電池用に適した二次電池用セパレーターに関する。

【0002】

【従来の技術】一般的に電池は正極、負極、電解質を必須の三大構成要素とするが、これらに加えて直接的には起電反応には寄与しないにもかかわらず、セパレーターも電池の必須構成部材の一つとされている。上記の電池構成要素の中でも正極は反応物質として正極活物質を、負極は同じく反応物質として負極活物質をそれぞれの電極内に包含し、両者の活物質から生じた正負イオンが電解質を通して電気化学的に反応することによって電池は起電する。電気化学的にみれば、一次電池は放電のみを、また二次電池は充電および放電の両方を行う電池を言う。

【0003】電解質には大別して液体電解質、固体電解質があり、さらに液体電解質は酸性液体電解質とアルカリ性液体電解質に大別される。酸性液体電解質を使用する電池には希硫酸電解質として使用する鉛二次電池が代表的であり、また、アルカリ性液体電解質を使用する電池は、さらにアルカリ一次電池とアルカリ二次電池に大

別される。アルカリ二次電池の例としてはニッケルカドミウム電池、ニッケル水素二次電池、ニッケル水素電池などが知られている。アルカリ性電解液には通常、20～40 重量%の濃度の苛性カリ水溶液が用いられることが多い。ニッケルカドミウム電池の様なアルカリ二次電池に用いられるセパレーターには、歴史的にナイロン不織布が多く使用されてきた。ナイロン不織布は物理的に強靱であり、親水性に富み、高濃度のアルカリ電解液に対する耐久性に優れているからである。同じアルカリ電解液を使用するという理由から、ニッケル水素二次電池の開発初期においても、ナイロン不織布セパレーターが使用されていた。

【0004】しかし開発が進むにつれて、ナイロン不織布セパレーターをニッケル水素二次電池に使用した場合、自己放電が増加したり電池に内部短絡が増える、という不都合が多く見られる様になった。その原因は、ナイロン不織布がニッケル水素二次電池に使用された場合、充放電によって発生する水分解ガスや、それ自体が酸化剤である正極活物質と接触することによりナイロン不織布内部に化学的分解／劣化が生じ、亜硝酸イオンや硝酸イオンが生成し、それらが電池の自己放電を促進することよることが解明された。その結果、ニッケル水素二次電池におけるナイロン不織布セパレーターの適用について見直されるようになり、ポリオレフィン系材質のセパレーターへの転用が見られる様になった。

【0005】しかし材質的な耐久性に優れたポリオレフィン不織布セパレーターは疎水性が強く、アルカリ電解液との親和性は十分ではない。この問題を解決するために不織布に何らかの親水性処理を施す必要がある。

【0006】簡単な用例として過去において、界面活性剤等で表面処理を施されたこともあるが、電解液の吸収性、保持性およびそれらの継続効果に問題があり、恒久的な解決策となっていない。近來の新型不織布の一例として、ポリオレフィン繊維を特殊な方法で水中で粉碎／裁断／繊維化し、見かけ上は水を含んだままの状態のパルプ状多分岐繊維が公表されている。これらは、木材パルプ、不織布用繊維、セメント等と併用する際において有益な効能を発揮するものとし多方面にわたって実用化されている。これらのパルプ状多分岐繊維をスルホン化により親水性を付与した親水性ポリオレフィン素材も現れている。

【0007】しかし公表されたスルホン化パルプ状多分岐繊維は、もろく、崩れやすく、容易に粉碎化してしまう欠点を有していた。例えばスルホン化パルプ状多分岐繊維を用いて湿式抄造した抄造紙は、抄造工程中に崩れやすい上に、抄紙直後の水分を除去するための乾燥工程でせっかく付与した親水性が消失してしまうことが分かった。その理由は、パルプ状多分岐繊維の状態で付加されたスルホン基が乾燥工程における加熱処理によって効果を失い、基礎特性であるポリオレフィンの疎水性面が

顔を出すためと推定されている。スルホン化処理は一般的に濃硫酸または高温濃硫酸溶液に被処理物を浸漬することで実施される。しかしそれ自体強力な酸化物であり、しかも被処理物に付着した濃硫酸を除去しなければならない。

【0008】しかし濃硫酸は中和するにしても水洗するにしても発熱を伴う。そのため被処理物がポリエチレンやポリプロピレンなどの樹脂体の場合、発熱により形態を失うことがある。電池セパレーターは先述の様に、ポリエチレンやポリプロピレンなどの樹脂体を素材とする多孔体であり、スルホン化などの親水化処理に際して発熱の影響は厳に慎まねばならない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ポリエチレンやポリプロピレンに代表されるポリオレフィン樹脂は、総じて耐薬品性に優れてはいるものの本質的に疎水性である。しかし電池に使用されるセパレーターは親水性でなければならない。発明者らの研究により、上記のスルホン化パルプ状多分岐繊維の特性劣化の原因は、パルプ状多分岐繊維そのものの基本的特性にあることを突き止めた。即ち、パルプ状多分岐繊維は物理的あるいは化学的な外部刺激を受けることにより微細組織分裂を繰り返す。例えばポリエチレンパルプ状多分岐繊維の場合、そのものが有する結晶化性向により、ポリエチレン結晶のC軸に沿って分裂する。この素材分裂はスルホン化工程中のポリエチレンパルプ状多分岐繊維においても現われ、スルホン化がポリエチレンやポリプロピレンなどの樹脂体の細分化を促進し、その結果さらに機械的強度が低下し、セパレーターとしての特質を失う。

【0010】疎水性物質表面を親水性化処理するには物理的処理方法と化学的処理方法がある。物理的処理方法の代表的方法はプラズマ電気放電がある。プラズマ電気放電とは、減圧下の酸化性雰囲気の中で高周波電流を電極間に印加することによって、電極間に発生するプラズマ放電の中にサンプルを設置し、サンプル表面にプラズマ放電電流によるイオン化ガスによる刺激が加えられて、サンプルの表面部分が親水性化される方式を言う。

【0011】化学的処理方法の代表的方法はスルホン化処理である。スルホン化処理とは、化学的酸化力を有する薬品によりサンプルの表面を刺激し、表面にスルホン基を生ぜしめる方式を言う。ここで生じたスルホン基は親水性を有する代表的ラジカルであり、そのために加熱硫酸や発煙硫酸、三酸化硫黄などといった化学薬品が用いられる。

【0012】従来からみられる電池セパレーター用ポリオレフィン材料のスルホン化処理は、乾式あるいは湿式で製造された不織布を上記の化学的試薬の中に所定の時間浸漬し、水洗／乾燥して製造されることが多い。

【0013】例えば特開昭57-191956号公報には高温濃硫酸でスルホン化する例が開示され、特開平8

-293297号公報にスルホン化されたフッ素樹脂からなる多孔質膜およびイオン交換機能に関するアルカリ電池セパレーターについて公開され、特開平8-236097号公報には親水化処理したポリオレフィン系不織布と親水化処理したポリスルホン樹脂微孔膜と積層したニッケル水素電池セパレーターについて公開している。

【0014】さらに特開平8-236094号公報にはオレフィン樹脂多孔体が5%硫酸／95%発煙硫酸混合溶液に浸漬する実施例を公開している。過去にさかのぼって化学反応としてのスルホン化反応は、三硫黄酸化ガス、亜硫酸ガスあるいは発煙硫酸、濃硫酸またはそれらの混合溶液に類する高濃度の硫酸根を有する無機酸の強い酸化力を利用するものである。しかし化学酸化力を高めたスルホン化反応は、サンプルが劣化変質しやすく、特にポリオレフィン高分子から形成される繊維は過度のスルホン化により、非常にもろく、崩れやすくなる。

【0015】湿式抄造後のサンプルは、湿式抄造の際に原繊維に付着した各種の薬品や、固く絡み合った原繊維相互から構成されている。そのため出来上がった最終製品の比表面積は非常に小さい。しかも一旦出来上がった最終製品の比表面積を改質し、これを拡大することは、非常に困難である。

【0016】本発明は、上記した点にかんがみ、最終製品になる前の原繊維の状態に親水化処理し、また、原繊維の比表面積を拡大したりあるいは縮小したりする任意的制御を可能とし、強い酸化力を用いなくとも親水化処理例えば経済的な非接触スルホン化処理を可能に製造できる二次電池用セパレーターの提供を目的としている。

【0017】

30 【課題を解決するための手段】本発明の課題解決手段は、親水化処理されたポリオレフィン原繊維と接着用原繊維を包含し多層湿式抄造されてなる二次電池用セパレーターである。

【0018】そして、前記親水化処理されたポリオレフィン原繊維は太さの異なる複数種類のポリプロピレン原繊維であり、太さの異なる複数種類のポリプロピレン原繊維のうち少なくとも一種類のポリプロピレン原繊維の比表面積が $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の値を有し、親水化処理が非接触スルホン化処理方式であることが望ましい。

40 【0019】前記太さの異なる複数種類のポリオレフィン繊維の少なくとも一種類が、0.5デニール以上5デニール未満の太さの繊維が80%以下であり、残りの種類は5デニール以上の太さであり、接着用原繊維が、ポリプロピレンを芯としポリエチレンを鞘とする芯鞘構造複合繊維であり、接着用芯鞘構造複合繊維のうち、ポリエチレン樹脂部分が断面積換算で50%未満のスルホン化度を有するポリエチレン繊維であることが望ましい。

50 【0020】上記手段によれば、最終製品になる前の原繊維の状態に親水化処理でき、また、原繊維の比表面積を拡大したりあるいは縮小したりする任意的制御が可能

で、強い酸化力を用いなくても親水化処理例えば経済的な非接触スルホン化処理が可能な二次電池用セパレーター提供できる。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明は、親水化処理されたポリオレフィン原繊維と接着用原繊維を包含し多層湿式抄造されてなる二次電池用セパレーターに関するものである。

【0022】そして、前記親水化処理されたポリオレフィン原繊維は太さの異なる複数種類のポリプロピレン原繊維であり、太さの異なる複数種類のポリプロピレン原繊維のうち少なくとも一種類のポリプロピレン原繊維の比表面積が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の値を有し、親水化処理が非接触スルホン化処理方式であることが望ましい。

【0023】また、前記太さの異なる複数種類のポリオレフィン繊維の少なくとも一種類が、 0.5 デニール以上 5 デニール未満の太さの繊維が 80% 以下であり、残りの種類は 5 デニール以上の太さであり、接着用原繊維が、ポリプロピレンを芯としポリエチレンを鞘とする芯鞘構造複合繊維であり、接着用芯鞘構造複合繊維のうち、ポリエチレン樹脂部分が断面積換算で 50% 未満のスルホン化度を有するポリエチレン繊維であることが望ましい。

【0024】本発明は、スルホン化処理に非接触スルホン化処理を採用し、しかも被処理物を本質的に組織分裂性を内蔵するパルプ状多分岐繊維ではなく、繊維状のポリオレフィン高分子体を対象物とする。特に、本発明の主眼とするところは、最終製品になる前の原繊維の状態

で親水化処理し、また、原繊維の比表面積を拡大したりあるいは縮小したりする任意的制御を可能とし、親水化

処理された複数種類の太さの異なるポリオレフィン繊維と接着用原繊維を包含する多層湿式抄造されたポリオレ

フィン不織布を準備し、これを二次電池用セパレーターとして使用すること、さらに親水化処理が非接触スルホン化処理方式であることを特徴とする。

【0025】発明者らはサンプルの比表面積がスルホン化のし易さと密接な関係があることを発見した。即ち、同じ様な繊維構成であっても、大きな比表面積を有する樹脂繊維サンプルは緩やかなスルホン化反応で充分な親水化処理が可能である。したがって発明者らの非接触スルホン化処理は緩やかなスルホン化処理工程であるが、被処理物の比表面積を大きくすることにより緩やかではあるが、確実にスルホン化処理が出来うる方法と言えよう。

【0026】従来から実施された電池セパレーター用ポリオレフィン材料のスルホン化処理は、セパレーター原料である不織布を上記の化学試薬品の中に定められた時間浸漬し、水洗／乾燥して製造されることが多い。発明者らは、この様に直接的にサンプルを溶液に浸漬する方式を接触スルホン化処理と呼ぶことにする。

【0027】しかし上記の接触スルホン化処理は短時間で急激に化学反応が進行するために、スルホン化の度合を任意に調節することが難しい。しかも、スルホン化反応終了後に硫酸混合溶液から濡れたサンプルを取り出して、これを苛性カリ水溶液でアルカリ度を中和した上、さらに水洗を繰り返す必要があり、多量の水や複雑な後工程を必要とする。また苛性カリ水溶液によるアルカリ度の中和の際に急激に発熱することにより、ポリオレフィン繊維の様な比較的融点の低い繊維は変形したり、溶けたりする危険性もある。

【0028】この様な欠点を承知の上でなお、ポリプロピレン繊維抄紙あるいはポリプロピレン繊維不織布に接触スルホン化処理を採用せざるを得なかったのは、シート状に加工後にスルホン化処理をしようと試みた点に問題があり、しかもその原因は加工後の被処理物の比表面積が小さいことにあることを発明者らは突き止めた。

【0029】即ち、シート状に加工されたポリオレフィン不織布やポリオレフィン湿式抄造紙は緩やかなスルホン化処理では親水性の付与が行えず、強いスルホン化処理が必要とされる。そのために過去の例に見られるポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン湿式抄造紙には接触スルホン化処理が行われてきた。シート状に加工されたポリオレフィン不織布やポリオレフィン湿式抄造紙の比表面積は、BET法による計測結果では、約 $0.2\sim0.8\text{ m}^2/\text{g}$ 程度にすぎない。しかし比表面積が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 程度に大きくなると非接触スルホン化処理のような緩やかなスルホン化処理でも十分に目的が達成できる。

【0030】発明者らは、上記の諸問題をかんがみて発熱を伴わないスルホン化処理として非接触スルホン化処理を考案するに至った。非接触スルホン化処理は発熱の危険を伴わないばかりか、酸中和に必要なアルカリ試薬や、それらを水洗するための水量も非常に少なく済むことを長所とする。

【0031】湿式抄造後のサンプルは、湿式抄造の際に原繊維に付着した各種の薬品や、固く絡み合った原繊維相互から構成されている。そのため出来上がった最終製品の比表面積は非常に小さい。しかも一旦出来上がった最終製品の比表面積を改質し、これを拡大することは、非常に困難である。

【0032】発明者らは、最終製品になる前の原繊維の状態ならば、サンプルの比表面積を拡大したり、あるいは縮小したりする任意的制御が可能であること、さらに原繊維が最低でも $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有しておれば、強い酸化力を用いなくてもスルホン化が可能であり、しかもその方式は経済的であり、それには非接触スルホン化処理が適していることを突き止めた。

【0033】湿式抄造に用いられるポリプロピレン原繊維は、繊維表面に湿式抄造に適した薬品が付与されている。それは、繊維同士が絡み合うのを防ぐ薬品であり、

水と馴染みやすい薬品であり、pHを調整する薬品らである。さらに実際の湿式抄造工程になると、消泡薬品や水切れ調整薬品が添加される。これらの薬品は原繊維と緊密に接着しており、その結果、原繊維上の微細な割れ目や裂け目は補修され、一部の繊維は試薬を介して繊維同士で絡み合うことにより、見掛け上の比表面積は縮小している。発明者らは洗浄を繰り返すことによりこれらの付与薬品を除去し、次の6種類の比表面積の異なるポリプロピレン繊維を準備した。

【0034】なお、本発明の実施例に用いたポリプロピレン原繊維は0.5デニール太さ、5ミリ長さである。発明者らが用いた、上述の洗浄方法はウォータージェット方式である。ウォータージェット方式とは、100kg/mm²に加圧した脱イオン水を孔径0.1mmのポンプから噴射して、その水流でサンプルを洗浄する方式である。このウォータージェット洗浄（以下、ウォータージェット加工と言う）はサンプル原繊維の表面を滑浄化すると同時にジェット加工時間に比例して繊維に割れ目を入れ、より長時間のジェット加工を加えることにより繊維が更に分割されること、即ち繊維がより細くなって行くことを発明者らは認めた。この分割は主として繊維の縦方向に平行して割れる現象として認められ、長さ方向に断絶すること、即ち繊維が短くなることは比較的少ない。

【0035】

【実施例】以下に本発明の実施例において用いられる各種指標を説明する。

【0036】（1）吸い上げ高さとは、15mm幅のテープ状に切り出されたサンプルの先端部の10mmを、

25℃に保持された30%苛性カリ水溶液に浸漬し、10分後に吸い上げた液の高さをmm単位で表したものである。

【0037】（2）保液量とは25℃に保持された30%苛性カリ水溶液に正方形サンプル（30×30mm²）を浸漬し、30分後に取り出し、これを45度の斜面に静置し、サンプルが含有する水溶液重量を、乾燥した状態のサンプル重量を100として%で表示したものである。

【0038】（3）見掛け比表面積とは、1gの繊維サンプルまたは抄紙サンプルをBET法で測定した表面積で単位はm²/gである。

【0039】（4）スルホン化度とは、スルホン化されたポリプロピレン原繊維の断面積の顕微鏡拡大図において、スルホン化された部分の面積を百分率で表示した数値である。なお、ポリプロピレン繊維のスルホン化された部分は茶褐色に変色し、明らかに他の部分と区別できる。

【0040】以下に本発明の内容を実施例で説明する。

実施例1は上述のウォータージェット加工を加えなかった場合の特性値であり、その比表面積は0.2m²/gのポリプロピレン原繊維である。実施例2はウォータージェット加工を5分間でその比表面積は0.8m²/gに改質され、実施例3は10分間で1.5m²/g、実施例4は25分間で2.2m²/g、実施例5は40分間で4.2m²/g、実施例6は60分間で6.8m²/gのサンプルである。その結果を表1にまとめた。

【0041】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
材料	ポリプロピレン原繊維（0.5デニール、5mm長さ）					
ウォーター ジェット加 工時間(分)	0	5	10	25	40	60
比表面積 (m ² /g)	0.2	0.8	1.5	2.2	4.2	6.8

【0042】なお、ウォータージェット加工に用いた脱イオン水のイオン抵抗値は10MΩである。洗浄後のサンプルを120℃の温度の減圧下で乾燥し、BET法による比表面積の測定を行った。表1より、ウォータージェット加工により、加工時間が長くなるほどサンプルの比表面積が増大していることがわかる。電子顕微鏡写真による観察の結果、構成繊維の太さが細くなることがサンプルの比表面積値が増える主たる原因であることを確かめた。

【0043】次に発明者らは、スルホン化の実験を行った。最初に、比較例として、表1で用いたサンプル原繊維を発煙硫酸10%、濃硫酸90%の硫酸混合溶液に10秒間浸漬し接触スルホン化処理を施した。温度は室温

で行った。これを取り出して、ガラスフィルターで濾過し、5%苛性カリ水溶液で中和後、流水で15分間洗浄した。120℃の乾燥機の中で2時間乾燥後、単繊維を金属顕微鏡および赤外スペクトル分析器で観察したところ、表面は完全にスルホン化していたが、繊維断面積でスルホン化度の深さを調べてみると、断面積の約80%から95%の間でスルホン化されていた。比較例の様に過度にスルホン化した単繊維は脆く、崩れやすく変質していた。次にスルホン化度が任意に制御されたサンプルを作成するために比較例と同じ原繊維を用いて、非接触スルホン化処理することを試みた。

【0044】即ち、約500グラムの発煙硫酸35重量%、濃硫酸65重量%の硫酸混合溶液を1lのガラス製

ビーカーに入れ、液面上から5mm離れた上部にガラス多孔質体を設置し、その上に約100グラムのサンプル繊維を乗せ、ビーカーの上部を時計皿で覆った。その後、硫酸混合溶液を60℃に加熱しサンプルを蒸焼にした。最初に蒸焼時間とスルホン化の効果を調べた。蒸焼時間1分間の場合、繊維表面は一様にスルホン化している様に見えたが、親水性はほとんど認められなかった。この時の繊維断面積で見る限りのスルホン化度は0.1%以下であった。このポリプロピレン繊維による手漉き抄造試験は省略した。蒸焼時間が2分間の場合、繊維表面は一様にスルホン化していたが、親水性は認められなかった。このポリプロピレン繊維で手漉き抄造した湿式抄紙は、引張強度が3.2kg/15mm、吸上高さ38mm/30秒間、保液量280%であった。繊維断面積で見るスルホン化度は0.2%~1.8%であった。蒸焼時間が5分間の場合、繊維表面は完全にスルホン化していた。このポリプロピレン繊維で手漉き抄造した湿式抄紙は、引張強度が3.5kg/15mm、吸上高さ48mm/30秒間、保液量350%であった。繊維断面積で見るスルホン化度は約2%から5%であった。蒸焼時間が10分間の場合、繊維断面積で見るスルホン化度は10%~25%であり、加熱時間が20分間の場合、繊維断面積で見るスルホン化度は30%~60%であり、原繊維にやや脆性が認められた。このポリプロピレン繊維で手漉き抄造した湿式抄紙は、非常にろく崩れやすく、状態を維持することが困難であった。

【0045】なお、上記の手漉き抄造した湿式抄紙には、接着剤として同量のポリエチレン/ポリプロピレン芯鞘繊維を混抄している。原繊維のスルホン化条件はサンプルの設定温度と、硫酸混合溶液から立ち上がる無水硫酸の密度に大きく影響される。即ち、液状の発煙硫酸

の密度は大きく、気状の無水硫酸の密度は当然ながら小さい。発煙硫酸は無水硫酸を濃硫酸に吸収させた薬品であるが、発煙硫酸を加熱することにより、容易に無水硫酸は発煙硫酸から脱離する。

【0046】この無水硫酸は空気中に白煙となって漂い、周囲の物質をスルホン化する。しかし空気中の無水硫酸の密度は、液状の発煙硫酸より密度は著しく低い。白煙と接触したサンプル原繊維は直ちにスルホン化されるが、スルホン化度は白煙との接触時間と白煙の密度に影響を受ける。白煙の密度は空気中の無水硫酸の蒸気圧である。したがって、完全密閉化した反応容器の中における原繊維サンプルのスルホン化度は硫酸混合溶液の温度のみに支配される。

【0047】発明者らは10%の発煙硫酸と90%の濃硫酸との混合溶液の場合は106℃、30%の発煙硫酸で70%の濃硫酸の場合は64℃、50%の発煙硫酸で50%の濃硫酸の場合は48℃でスルホン化に充分の白煙密度を得られることを確認した。発明者らは上記太さの異なる複数種類のポリプロピレン原繊維のうち少なくとも一つの種類のポリプロピレン原繊維の比表面積が1.5m²/g以上の値を有することが優れたニッケル水素二次電池用セパレーターを構成する一つの条件であることを見出した。

【0048】上記の結果から、発明者らは非接触スルホン化処理条件として、硫酸混合溶液の発煙硫酸濃度を30%、加熱温度を64℃、処理時間を10分間に定めた。この様にしてスルホン化した各種サンプルの特性値を表2に示す。

【0049】

【表2】

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
材料	ポリプロピレン原繊維(0.5デニール、5mm長さ)手漉き抄紙					
比表面積(m ² /g)	0.2	0.8	1.5	2.2	4.2	6.8
スルホン化度(%)	5	6	18	22	28	43
引張強度(kg/15mm)	3.2	3.2	3.0	2.24	1.85	1.23
吸上高さ(mm)	20	26	48	52	58	60
保液量(%)	180	242	380	520	698	750

【0050】表2から、原繊維の比表面積が増大するとスルホン化度は大きくなることが一般的傾向として認められる。また、それを用いて抄造した手漉きサンプル紙の特性も併せて表2に掲示する。手漉きサンプルは、スルホン化原繊維と同重量の芯鞘繊維を接着剤として混抄した。芯鞘繊維とは中心部がポリプロピレン樹脂からなり、周辺部がポリエチレン繊維からなる二重構造のポリ

オレフィン繊維であり、通常は、混抄した後に、ポリエチレン樹脂の融点の近辺あるいはそれ以上の温度に加熱することにより、接着剤としての作用を行わせるものである。

【0051】表2において実施例7は実施例1に対応し、実施例8は実施例2、実施例9は実施例3、実施例10は実施例4、実施例11は実施例5、実施例12は

実施例 6 にそれぞれ対応している。

【0052】表 2 は、原繊維のスルホン化度が高まれば吸上高さおよび保液量は改善されるが、引張強度は低下することを示している。表 2 に掲示される 6 種類のサンプルの内、スルホン化度が大きく進行した実施例 9 ～実施例 12 は実施例 7 および実施例 8 に比較して、繊維自体がもろく崩れ易く、これらが抄紙されると機械的強度が非常に低下した。

【0053】さらに原繊維のスルホン化度は、原繊維の太さに依存することが発明者らの研究により解明された。即ち、その内容は、太さの異なるポリオレフィン繊維の太さが 0.5 デニール以上 5 デニール未満であれば、スルホン化による電解液の吸上度が 40 mm 以上であり、5 デニール以上の太さであれば電解液の吸上度は 10 mm 以下であることを意味する。

【0054】ニッケル水素二次電池において、正極と接するセパレーターの面は良く濡れていることが大切である。その理由は正極の起電反応はニッケルイオンがアルカリ電解液に溶解することで進行するためである。これに対して負極と接するセパレーターの面は適度に乾燥していることが大切である。その理由は負極活物質である水素ガスは、負極である水素吸蔵合金から放出あるいは

吸収されて、水素ガスとプロトンの間を往復する。水素ガスが主役である充電反応では電極面は乾燥していることが望ましく、プロトンが起電反応を支配する放電反応は電極面は湿っていることが望ましい。したがって水素吸蔵合金の表面は、濡れ過ぎていては水素ガスを吸収せず、乾燥し過ぎていては水素イオンが発生し難いのである。0.5 デニール以上 5 デニール未満のポリプロピレン原繊維と 5 デニール以上の太さのポリプロピレン原繊維の構成割合を変えて作成したセパレーターに、本発明に定める条件で非接触スルホン化処理を施し、ニッケル水素二次電池を組み立てた。組み立ての際、0.5 デニール以上 5 デニール未満のポリプロピレン原繊維からなるセパレーター面はニッケル正極面に、また 5 デニール以上の太さのポリプロピレン原繊維からなるセパレーター面は負極面に接する様に配置した。その結果を表 3 に掲示する。電池の設計容量は 1 A h であり、放電電流は 0.1 C で行い、充電電流は 0.05 C、充電量は定格容量の 120 % である。表 3 の特性値は 12 サイクル目の数値を掲示した。

【0055】

【表 3】

	0.5～5 d のポリプロピレン 繊維の割合	5 d 以上の ポリプロピレン 繊維の割合	電池容量 (相対値)
電池サンプル 1	40	60	135
電池サンプル 2	60	40	143
電池サンプル 3	80	20	165
電池サンプル 4	100	0	100

【0056】電池容量は、0.5 デニール以上 5 デニール未満のポリプロピレン原繊維が 100 % で出来ているセパレーターで構成された電池の容量を 100 として比較掲示した。ニッケル正極はニカド電池に使用されるペースト型酸化ニッケル電極であり、負極はニッケルと希土類金属の合金で構成される水素吸蔵合金である。

【0057】表 3 より、本発明を構成する太さの異なるポリオレフィン繊維の少なくとも一つが、0.5 デニール以上、5 デニール未満の太さのポリプロピレン原繊維と 5 デニール以上の太さのポリプロピレン原繊維から構成され、少なくとも前者の構成比が 80 % 以下であることに本発明のセパレーターは大きな特徴を有する。本発

明のセパレーターに対する親水化処理は、上述の理由から接触スルホン化処理を避け、非接触スルホン化処理を施している。つぎに、表 1 に掲示した実施例 1 から実施例 6 に相当するポリプロピレン原繊維を用いて手漉き抄造した 6 種類の抄紙の比表面積値とスルホン化度を調べた。なお、これらの手漉きサンプル抄紙は、非接触スルホン化処理を施していないポリプロピレンとポリエチレンの芯鞘複合繊維を接着剤用繊維として等量用い、130℃の圧加熱によりシート化を補助している。その結果を実施例 13 から実施例 18 として表 4 にまとめた。

【0058】

【表 4】

	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
材料	ポリプロピレン原繊維 (0.5 デニール、5 mm 長さ) を手漉き抄紙したもの					
比表面積 (m ² / g)	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4	0.5
スルホン 化度 (%)	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9

【0059】表 4 に示される数値は、予めウオータージェット処理により比表面積を増大したポリプロピレン原繊維を用いて抄造した手漉きサンプル抄紙の特性値であ

る。表 4 は、予め比表面積を大きくした原繊維を用いても、抄造工程で比表面積が縮小することを示している。表 5 には、接触スルホン化処理の効果を掲示する。

【0060】

【表5】

	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
材料	ポリプロピレン原繊維 (0.5デニール、5mm長さ) を手漉き抄紙したもの					
比表面積 (m^2/g)	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4	0.4
スルホン 化度 (%)	38	56	65	62	66	57

【0061】表5は、接触スルホン化処理が比表面積の小さなサンプルに対しても有効に作用することを示している。しかし、実施例19から実施例24までのサンプルは、脆く崩れやすく、電池セパレーターとしての寸法安定性に劣り、さらに吸上性や保液性に劣り、スルホン化は実施できたが実用的ではない。本発明のセパレーターは接着用芯鞘複合繊維を使用するが、接着用芯鞘複合繊維は芯であるポリプロピレン繊維の周辺部を包囲するポリエチレン樹脂部を溶解することにより繊維相互を接着する。使用される接着用芯鞘複合繊維の割合は製品に要求される引張強度に左右されるが、セパレーターとしての本来の特性である親水性能や保液性能にとって、接着剤用芯鞘複合繊維の量は少ないほうが望ましい。

【0062】発明者らは接着用芯鞘複合繊維のポリエチ

レン樹脂部を厳密に制御された非接触スルホン化処理法によりスルホン化し、引張強度を低下させることなくセパレーター全体のスルホン化度を向上し、さらに吸上高さや保液性能を改善することに成功した。100gのポリプロピレン原繊維 (0.5デニール、5mm長さ) を非接触スルホン化処理実験条件における処理時間を10分間でスルホン化した。つぎに同僚の芯鞘複合繊維を非接触スルホン化処理実験条件における処理時間を0分間 (未処理)、5分間、10分間、15分間、20分間、30分間に変化させた場合の本発明による電池用セパレーターの諸特性を表6にまとめた。

【0063】

【表6】

	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
材料	ポリプロピレン原繊維 (0.5デニール、5mm長さ) 手漉きサンプルスルホン化度=繊維断面積5%					
芯鞘複合 繊維の処理 時間 (分)	0	5	10	15	20	30
接着用芯鞘 複合繊維の内 、PE繊維の スルホン化度 (%)	5	21	34	50	60	85
引張強度 ($\text{kg}/15\text{mm}$)	3.2	3.2	3.0	2.24	1.85	1.23
吸上高さ (mm)	20	26	48	52	58	60
保液量 (%)	180	242	380	520	698	750

【0064】表6から、芯鞘複合繊維のうちのポリエチレン繊維のスルホン化が50%以下の場合、抄紙後の引張強度の低下が小さく、ポリエチレン繊維表面の変質によるセパレーターへ特性の許容限界内にあることを確認した。

【0065】

【発明の効果】従来のシート状に加工されたポリオレフィン不織布やポリオレフィン湿式抄造紙は緩やかなスルホン化処理では、親水性の付与が行えず、強いスルホン化処理が必要とされる。そのために過去の例に見られるポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン湿式抄造紙には接触スルホン化処理が行われてきた。シー

ト状に加工されたポリオレフィン不織布やポリオレフィン湿式抄造紙の比表面積は、BET法による計測結果では、約0.2~0.8 m^2/g 程度にすぎない。

【0066】しかし、本発明のように、ポリオレフィン原繊維と接着用原繊維を親水化処理するようにすれば、比表面積が1.5 m^2/g 程度に大きくなると非接触スルホン化処理のような緩やかなスルホン化処理でも十分に目的が達成できる。

【0067】従来のスルホン化方式は、専ら硫酸あるいは発煙硫酸との混合液に抄紙を直接浸漬する、即ち、接触スルホン化処理方式であった。この方式は、スルホン化力が大きく、どのようなポリオレフィン樹脂繊維や加

工物も比較的容易にスルホン化できるところが特徴であった。しかしスルホン化度の制御が困難であった。

【0068】本発明はポリオレフィン原繊維と接着用原繊維で抄造した抄紙において、ポリオレフィン原繊維の表面と接着用原繊維の表面を非接触スルホン化処理を施すことにより、制御された緩やかな親水化処理を施すこ

とを可能とした。非接触スルホン化処理は、消費エネルギーも少なく、後処理も容易であり、しかも白煙化した無水硫酸は密閉化した反応容器から隣接した別の回収用濃硫酸溶液中に導かれ、そこで吸収されて希薄な発煙硫酸として再利用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 浦本 弘
愛媛県川之江市川之江町156番地 三木特
種製紙株式会社内